©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über Unterschiede im Spurengehalt bei Wurtziten, Schalenblenden und Zinkblenden

Von Erich Schroll

Mit 2 Abbildungen

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1953)

Über Spurengehalte in Zinkblenden liegen bereits zahlreiche Arbeiten vor (so von L. C. Graton u. G. A. Harcourt [8], R. Stoiber [17], I. Oftedal [13], H. V. Warren und R. M. Thompson [18], O. Gabrielson [6], P. Evrard [4] u. a.) Als Spurenelemente sind vornehmlich „chalkophile" Übergangselemente, wie Mn, Fe, Ni, Co; Cu, Ag, Au; Cd, Hg; Ga, In, Tl; Ge, Sn (Pb); As, Sb (Bi), in Betracht zu ziehen. Besondere Aufmerksamkeit verdienen dabei jene Spurenmetalle, von denen eigene Mineralbildungen überhaupt nicht oder nur selten bekannt sind und die gerade in Zinksulfiden in charakteristischer Weise eine bedeutsame Anreicherung erfahren: Cd, Ga, In, Tl und Ge.

Es wurde bisher fast ganz versäumt, auf jene Unterschiede im Spurengehalt hinzuweisen, die durch das Vorhandensein von zwei Zinksulfidmodifikationen, der kubischen Zinkblende und dem hexagonalen Wurtzit, möglich sein könnten.

Allein Frenzel (5) und Sandberger (5) haben schon behauptet, daß Wurtzite einen höheren Cd-Gehalt aufweisen, reicher an Ag wären und Spuren von Li enthielten. V. M. Goldschmidt (7) machte dann vor allem darauf aufmerksam, daß sich Ge bevorzugt in Wurtziten angereichert vorfindet.

Eine derartige Untersuchung erscheint daher um so bedeutsamer, als die Frage nach der Abhängigkeit der Mikroparagenese (= Spurenvergesellschaftung) von der Bildungstemperatur oder aber nach „geochemischen Leitelementen" aufgeworfen wird[1]. Obzwar der Wurtzit nach optischen und röntgenographischen Untersuchungen (Noelting [12] und Ehrenberg [3]) in den meisten Fällen schon in die stabilere kubische Modifikation umgewandelt ist, so steht doch die Mikroparagenese mit der ursprünglichen Kristallstruktur in einem ursächlichen Zusammenhang.

[1] Vergl. H. Haberlandt (24).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ta-

Spurengehalte von Strahlen-,

(Alle Konzentrations-

Abkürzungen: **W** = Wurtzit, **P** = Para-

Nr.	Fundort	Textur	Farbe	Mn	Fe	Co	Ni	Ag
								A. Strahlen-
1	Huanchaca (Peru)	strahlig P	schwarz	1000	10 %	—	—	1000
2	Hunanuni, Cerro Posokoni (Bolivien)	blättrig P	schwarz	5000	5 %	—	—	1000
3	Albergharia velha (Portugal)	strahlig P	dunkelbraun	500	5 %	300	—	1000
4	Felsöbanya (Baia Sprie, Rumänien)	strahlig P	schwarz	5000	5 %	100	—	500
5	Felsöbanya (Baia Sprie, Rumänien)	xx P	schwarz	3000	5 %	100	—	50
6	Roncegno, Cinque Valli (Italien)	strahlig W (30 %) + P	schwarz	—	5 %	300	—	100
7	Příbram (ČSR.)	strahlig P	braun	100	1 %	—	—	300
8	Příbram (ČSR.)	kugelig, feinstrahlig W (25 %) + P	schwarz	500	5 %	100	—	1000
9	Kscheutz bei Mies (ČSR.)	kugelig, strahlig W	schwarz	1000	10 %	500	—	3000
10	Mies (ČSR.)	strahlig W (?)	braun	1000	1 %	300	—	1
11	Trzebionka (Polen)	strahlig P	hellbraun	300	3000	—	—	—
12	Deutsch-Bleischarley (Oberschlesien)	strahlig P	braun	—	1000	—	—	10

belle 1.

Schalen- und Zinkblenden.

angaben unter 1% in g/t.)

morphose nach Wurtzit, xx = Einzelkristalle.

Cd	Hg	Ga	In	Tl	Ge	Sn	Pb	As	Sb	Bi
blenden										
1%	—	1000	300	5	30	(5000)	50	—	3000	—
3%	—	100	5000	—	3	(1%)	300	300	300	50
3%	50	500	5	—	500	1000	100	—	—	—
1%	—	100	5	—	—	50	3%	—	500	—
3000	30	—	—	—	—	30	—	300	300	—
1000	300	5000	10	—	300	50	300	—	3000	—
3%	50	—	—	—	5	30	30	—	500	—
3%	3000	3000	30	100	1000	300	500	100	1000	—
5000	500	1000	5	500	5000	10	500	—	50	—
5000	—	3000	30	50	1000	50	500	300	3000	—
1%	—	30	—	10	3	—	500	100	—	—
3%	—	—	—	50	10	—	3000	100	—	—

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nr.	Fundort	Textur	Farbe	Mn	Fe	Co	Ni	Ag
13	Joplin Missouri-Mine (USA.)	dicht, stalaktitisch	braun	100	3 %	—	50	10
14	Raibl (Italien)	strahlig P	braun	—	3000	—	100	1
15	Kreuth, Antonischacht (Kärnten)	strahlig P	orange-braun	50	5000	—	—	—
16	Kreuth, Grube Max (Kärnten)	dicht P	hellbraun	500	1000	—	100	1

B. Schalen-

Nr.	Fundort	Textur	Farbe	Mn	Fe	Co	Ni	Ag
1	Geroldseck (Breisgau, Deutschland)	dicht W (?)	metallisch schwarz	10	1 %	—	—	5
2	Freiberg (Sachsen, Deutschland)	röhrenartig, dicht	hellbraun	10	3 %	100	50	(3000)
3	Schemnitz (Slowakei, ČSR.)	dicht	hellbraun	500	1 %	—	—	30
4	Welkenraedt (Belgien)	dicht	hellbraun	—	500	—	50	—
5	Stollberg (Deutschland) [1]	—	—	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1
6	Aachen, Schmalgraf (Deutschland)	dicht	hellbraun	—	1000	—	—	—
7	Aachen, Schmalgraf (Deutschland)	dicht	dunkel-braun	500	3 %	—	300	100
8	Iserlohn (Deutschland)	dicht	grau-braun	30	5000	—	—	—
9	Brilon (Deutschland)	dicht	grau	—	1000	100	—	30
10	Wiesloch (Deutschland)	dicht	gelb-braun	10	1000	—	100	10

[1] Analyse nach I. Oftedal (13).

Cd	Hg	Ga	In	Tl	Ge	Sn	Pb	As	Sb	Bi
1000	—	100	—	30	3000	10	5000	—	50	—
1 %	—	—	—	50	100	50	1000	300	500	—
3000	—	10	—	300	1000	—	—	500	30	—
1000	—	—	—	30	300	—	—	300	—	—
b l e n d e n										
300	1000	300	—	1 %	50	5	3 %	>1 %	>1 %	—
1000	500	10	—	1000	30	50	1 %	5000	(1 %)	—
500	30	? 500	—	300	500	3	3000	500	1000	—
1000	—	—	—	30	100	3	1000	500	30	—
1000	30	—	—	50	300	n. b.	100	3000	50	n. b.
500	—	—	—	50	100	5	500	100	30	—
1000	—	—	10	3000	3000	50	1 %	1 %	—	—
3000	—	30	—	50	500	—	3000	100	50	10
3000	50	50	—	—	30	—	3000	—	1000	—
500	—	—	—	5000	50	50	5000	1 %	3000	—

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nr.	Fundort	Textur	Farbe	Mn	Fe	Co	Ni	Ag
11	Deutsch-Bleischarley (Oberschlesien)	dicht	gelbbraun	30	1000	—	—	3
12	Deutsch-Bleischarley (Oberschlesien)	dicht	dunkelbraun	30	1000	—	—	30
13	Deutsch-Bleischarley (Oberschlesien)	„Erdblende“	braun	—	3000	—	—	3
14	Galena (USA.)	dicht	hellgraubraun	30	1 %	—	100	30
15	Galena (USA.)	dicht	dunkelgrau	30	1 %	30	50	10
16	Auronzo, Argentiera (Italien)	schalenblendeartig	braun	500	1000	—	—	5
17	Miess (Jugoslawien)	dicht	geblichbraun	10	500	—	—	5
18	Miess (Jugoslawien)	dicht	braun	30	1 %	—	50	10
19	Raibl (Italien)	dicht	rötlichbraun	500	5 %	—	300	—
20	Raibl (Italien)	dicht	rötlichbraun	1000	1 %	—	50	—
21	Bleiberg, Rudolfschacht (Kärnten)	dicht	rötlichbraun	50	3 %	50	300	—
22	Kreuth, Antonischacht, Ramserverhau (Kärnten)	dicht	dunkelbraun	500	5 %	—	300	—
23	Kreuth, Antonischacht, 3. Hangend (Kärnten)	dicht	hellgelblich	100	1000	—	—	30
24	Kreuth, Antonischacht, 3. Hangend (Kärnten)	dicht	schwarzbraun	500	3 %	—	—	1
25	Kreuth, Grube Max, Jakobi (Kärnten)	dicht	dunkelbraun	300	3 %	—	—	—

Cd	Hg	Ga	In	Tl	Ge	Sn	Pb	As	Sb	Bi
1000		50	—	100	30	3	1000	500	30	—
3000	—	100	—	300	3	5	3000	1000	10	—
1000	—	—	—	500	100	—	1000	3000	—	—
1000	—	100	—	10	300	30	1 %	—	50	—
3000	—	10	—	30	500	5	3 %	—	30	—
1000	—	—	—	5	30	—	1 %	—	30	—
3000	—	—	—	1000	500	3	1000	3000	—	—
3000	—	10	—	100	300	3	500	300	10	—
50	—	—	—	5000	3000	30	3000	1 %	—	—
500	—	—	—	100	1000	3	1000	500	30	—
300	—	50	—	500	1000	—	1000	3000	—	—
3000	—	—	—	1000	1000	—	3000	5000	—	—
5000	—	—	—	100	500	—	1000	500	—	—
1000	—	—	—	1000	1000	—	5000	5000	—	—
3000	—	50	—	3000	1000	—	5000	5000	10	—

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nr.	Fundort	Textur	Farbe	Mn	Fe	Co	Ni	Ag
26	Dirstentritt, Karl-Eduard-Stollen (Nordtirol)	dicht	dunkelbraun	100	1%	—	—	30
27	Lafatsch (Nordtirol)	dicht	rotbraun	100	5000	—	—	500
28	Cercapuquio	„Brunkkit“[1] kryptokristallin	weiß	3000	500	—	—	—

C. Zink-

Nr.	Fundort	Textur	Farbe	Mn	Fe	Co	Ni	Ag
1	Pulacayo (Bolivien)	xx	schwarz	1000	5%	—	—	30
2	Felsöbanya (Baia Sprie, Rumänien)	grobspätig	braun	3000	5%	—	—	50
3	Schemnitz (Slowakei, ČSR.)	xx	gelblichgrün	50	1000	—	—	5
4	Schemnitz (Slowakei, ČSR.)	grobspätig	dunkelbraun	500	3%	—	—	—
5	Roncegno (Cinque Valli, Italien)	xx	bräunlich	10	5000	50	—	100
6	Roncegno (Cinque Valli, Italien)	grobspätig	bräunlich	—	5000	50	—	100
7	Přibram (Böhmen, ČSR.)	xx	rötlich	—	1000	—	100	500
8	Přibram (Böhmen, ČSR.)	xx	dunkelbraun	100	3%	—	—	1000
9	Freiberg (Sachsen)	xx	schwarz	3%	10%	—	—	50
10	Freiberg (Sachsen)	grobspätig	schwarzbraun	3000	5%	500	—	300
11	Joplin (USA.)	xx	honigbraun	—	1000	—	—	10
12	Joplin (USA.)	xx	rot (Rubinblende)	—	300	—	—	—

[1] Siehe J. Zeemann, „Brunckit“, kryptokristalline Zinkblende.

Cd	Hg	Ga	In	Tl	Ge	Sn	Pb	As	Sb	Bi
3000	—	—	—	10	100	10	300	300	30	—
5000	—	—	—	3000	300	—	1000	5000	100	—
3 %	—	—	—	100	—	10	5 %	—	30	—
blenden										
3000	—	50	3000	—	—	5000	500	—	1000	10
3000	—	—	—	—	3	50	100	300	—	—
5000	300	10	10	—	1	5	—	—	30	—
5000	—	10	—	—	—	—	100	—	50	—
3000	500	300	5	—	50	3	10	—	300	—
3000	300	—	30	—	5	30	—	300	1000	10
1 %	—	—	500	—	5	—	1000	—	3000	—
5000	100	30	—	—	30	10	3000	—	1000	—
1 %	—		500	—	1	)1 %	50	)1 %	—	—
3000	30	500	—	—	1000	—	500	—	100	—
3000	—	10	—	—	500	—	—	—	30	5?
3000	50	50	—	—	500	30	—	—	50	—

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nr.	Fundort	Textur	Farbe	Mn	Fe	Co	Ni	Ag
13	Galena (USA.)	xx	braun	—	5000	—	—	10
14	Deutsch-Bleischarley (Oberschlesien)	feinkristallin	gelbraun	—	300	—	—	50
15	Auronzo, Argentiera (Italien)	feinkristallin	grau	1000	1000	—	300	5
16	Miess (Jugoslawien)	xx	weiß	—	50	—	—	10
17	Miess (Jugoslawien)	xx	schwärzlich	—	300	—	—	10
18	Raibl (Italien)	feinkristallin	grau	10	100	—	—	10
19	Bleiberg, Rudolfschacht (Kärnten)	feinkristallin	hellbraun	10	500	—	—	10
20	Kreuth, Antonischacht (Kärnten)	xx	braun	30	500	—	—	5
21	Kreuth, Grube Max, Bellegarde (Kärnten)	xx	rötlich	50	5000	—	30	—
22	Kreuth, Grube Max, Jakobi (Kärnten)	xx	schwarz	30	500	—	—	5
23	Dirstentritt, Karl-Eduard-Stollen (Nordtirol)	feinkristallin	braun	300	1%	—	300	500
24	Lafatsch (Nordtirol)	xx	rotbraun	—	500	—	—	100
25	Lafatsch (Nordtirol)	feinkristallin	hellbraun	100	5000	—	—	5
26	Porco, Potosi (Bolivien)	xx	schwarz	1000	3%	—	—	30
27	Eggertal (Südtirol)	xx	dunkelbraun	1000	5%	500	50	30
28	Jauken (Kärnten)	xx	grünlichbraun	50	1000	—	—	3

Cd	Hg	Ga	In	Tl	Ge	Sn	Pb	As	Sb	Bi
3000	—	10	—	1	100	—	300	—	—	—
3000	—	—	—	10	5	—	300	—	—	—
1000	—	—	—	5	5	10	—	100	—	—
3000	—	—	—	—	10	—	100	—	—	—
5000	—	—	—	—	10	—	1000	—	50	—
5000	—	—	—	50	100	—	500	100	500	—
1000	—	—	—	5	50	3	300	—	50	—
5000	—	—	—	5	50	10	—	—	10	—
3000	—	—	—	100	1000	10	300	300	—	—
3000	—	100	—	10	300	—	500	—	—	—
3000	—	—	—	30	300	50	500	500	—	—
3000	—	30	—	3	100	—	—	—	—	—
1000	—	—	—	—	30	—	30	—	—	—
1000	—	—	1 %	—	—	3000	—	—	—	—
3000	300	3000	30	—	10	1000	10	100	—	—
3000	—	—	—	10	1000	1	—	—	—	—

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nr.	Fundort	Textur	Farbe	Mn	Fe	Co	Ni	Ag
29	Oberzeiring (Steiermark, Österreich)	grob-spätig	dunkel-braun	—	5000	100	—	1
30	Walchen (Steiermark)	grob-spätig	dunkel-braun	500	10%	3000	100	—
31	Imfeld (Binnental, Schweiz)	xx	honig-braun	10	3000	—	—	—
32	Meggen (Westfalen, Deutschland)	derb	dunkel-braun	1000	1%	30	50	10

Eine Sonderstellung ist sicherlich den „Schalenblenden" einzuräumen, obwohl diese entweder als Wurzit oder Zinkblende oder aber als ein Gemenge beider Modifikationen anzusehen sind. Denn bei deren kolloidaler Bildungsweise kommen im Gegensatz in erster Linie die Gesetze der Adsorption für die Spurenaufnahme zur Geltung.

Das Mineralgel entkristallisiert zuerst meist in der Wurtzitform, geht aber dann teilweise oder auch zur Gänze in die kubische Zinkblende über. Charakteristisch für Schalenblenden sind nierige, traubige Strukturen wie ein schichtiger Aufbau des Kristallaggregates, der mit einer ebensolchen Verteilung der färbenden, lumineszenerregenden oder auch indifferenten Spurenelemente verbunden ist.

Diesen genetischen und texturellen Gesichtspunkten folgt auch die in dieser Arbeit verwendete Klassifikation der Mineralproben: Strahlenblende, Schalenblende und Zinkblende. Unter der Bezeichnung „Strahlenblende" sind demnach jene strahligen Kristallaggregate zu verstehen, die noch Wurtzit sind oder aber als dessen Paramorphosen zu betrachten sind. Unter den Begriff „Schalenblende" fallen alle jene Erzproben, die sich als dicht oder kryptokristallin erweisen, oftmals eine gutausgebildete rhythmische Lagenstruktur zeigen und die offensichtlich im gelartigen Zustand gebildet worden sind. Da selbstverständlich alle Übergänge zwischen Kristallisation und Gelbildung in der Natur gegeben sind, ist eine klare Zuordnung nicht immer einfach zu treffen.

In der obigen Tabelle 1 werden nun 76 semiquantitative spektrochemische Analysen von Strahlen-, Schalen- und Zinkblenden vorgelegt.

Die spektrochemischen Analysen wurden mit dem Zeiß-Quarzspektrographen Q 24 ausgeführt. Die Erzproben wurden hiezu mit Hilfe eines mechanisch gezündeten Gleichstromabreißbogens (3,5 A/120 V, 30 U/min) auf Cu-Elektroden verdampft. Unter Verwendung geeigneter Eichmischungen

Cd	Hg	Ga	In	Tl	Ge	Sn	Pb	As	Sb	Bi
1000	1%	500	50	—	50	100	100	—	100	—
3000	300	300	10	—	5	50	—	—	—	—
300	—	30	—	5	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	3	10	5	100	100	100	—

und eines Dreistufenfilters wurde die Konzentration visuell geschätzt (möglicher Fehler etwa ±50%), wobei von jeder Probe wenigstens zwei übereinstimmende Spektren aufgenommen worden sind.

Die Nachweisgrenzen der untersuchten Elemente sind wie folgt in Prozenten anzugeben:

Mn	0,003/0,001	Ag	0,0001	Ge	0,0001
Fe	0,001	Cd	0,001	Sn	0,0003
Ni	0,005	Hg	0,003/0,001	Pb	0,001
Co	0,003	Ga	0,001	As	0,01
		In	0,0005	Sb	0,003/0,001
		Tl	0,0003	Bi	0,001

Die in den vorstehenden Tabellen angegebenen Konzentrationen sind, soweit nicht gesondert vermerkt, in g/t (d. s. 1 : 1,000.000) ausgedrückt. Die Zahlenangaben erfolgen mit zwei Zwischenstufen in der Zehnerpotenz: 1, 3, 5, 10, 30 ... 10.000 (1%), entsprechend den verwendeten Eichmischungen. Bei Fe-Gehalten werden höhere Konzentrationen als 10% nicht unterschieden.

1. Minimal- und Maximalgehalte von Spurenelementen in natürlichen Zinksulfiden.

Die Minimalgehalte für die meisten Spurenelemente liegen unter der methodischen Nachweisgrenze von 1—10 g/t. Ausgenommen sind nur die Gehalte an Fe und Cd, die bis 50 g/t — für Fe möglicherweise auch darunter — reichen können.

Zn/Cd ist bekanntlich ein weitgehend kohärentes Elementpaar. Die Verhältniszahlen Zn/Cd betragen in einigen Zn-Mineralen, wie folgt:

	Durchschnitt			Anzahl der
	Zn%	Cd%	Zn/Cd	Analysen
Zinkblende	67	0,33	200	457
Smithsonit	52	0,20	260	8
Hydrozinkit	60,5	0,01	6000	4
Hemimorphit . . .	54	0,004	14000	16

(Vergl. E. Schroll [16]).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ta-

Maximalgehalte von Spurenelemen-
(Angaben in g/t resp. %. Die

	Mn	Fe	Co	Ni	Ag	Cd
Wurtzit	5000	10%	500	100	3000	3%
	(> 1%)[2]					(bis 30%?)[1]
Schalenblende	1000	5%	100	300	500	5000
Zinkblende	3%	20%[4]	3000	300	1000	1%
	(6%)[3]					(4,4%)[5]

Eine Trennung dieser Elemente tritt im hydrischen Bildungsbereich, in der Oxydationszone von Zn-Lagerstätten, ein. Dies zeigt auch die obige Tabelle.

Die vorgefundenen Maximalgehalte würden bereits eine erste Aussage über die Art der Verteilung der untersuchten Spurenelemente auf Wurtzite, Schalenblenden und Zinkblenden gestatten.

2. Konzentrationshäufigkeiten.

Die Verteilung der Spurengehalte auf die einzelnen Konzentrationsklassen (je Zehnerpotenz) bietet ein weiteres Kriterium für die Differentiation der Spurenelemente in den mineralischen Zinksulfiden (vgl. Abb. 1). Bevorzugt gefunden werden also

in Wurtziten: Mn, Fe, Co, Ag, Cd (Hg), Ga (In), Ge, Sn, Sb;
Schalenblenden: Ni, Tl, As (Ge);
Zinkblenden: (Hg) (In).

3. Durchschnittsgehalte (Cd, Hg, Ga, In, Tl und Ge).

Aus den vorliegenden Analysen lassen sich ferner nachstehende Durchschnittsgehalte errechnen, denen zum Vergleich die Mengenverhältnisse dieser Elemente in den Eruptivgesteinen gegenübergestellt sein mögen:

[1] Angeblich in Schalenblenden von Berenguela (Bolivien), von denen aber keine Proben untersucht werden konnten.
[2] „Erythrozinkit" soll ein Mn-reicher Wurtzit sein. Nach Doelter (2).
[3] Nach Doelter (2).
[4] Wie [2].
[5] Nach Oftedal (13).

belle 2.

ten in natürlichen Zinksulfiden.
Höchstwerte sind unterstrichen.)

Hg	Ga	In	Tl	Ge	Sn	As	Sb
3000	5000	5000	500	5000	1000 (1%)	5000	5000
1000	500	10	1%	3000	50	>1%	(>1%)
1%	3000	1%	100	1000	100 (1%)	500	3000

4. Verteilung der Spurengehalte in isogenetischen Zinksulfidproben.

Es wurden bevorzugt solche Proben der unterschiedenen Zinksulfid-Minerale ausgewählt, die vom selben Fundort stammen oder überhaupt von derselben Erzstufe entnommen worden sind.

Eine Analysenzusammenstellung von Wurtzit-Zinkblende von Felsöbanya, Roncegno, Přibram und Joplin, Schalenblende-Zinkblende von Schemnitz, Galena, Lafatsch und Wurtzit-Schalenblende-Zinkblende von Deutsch-Bleischarley, Miess (Jugoslawien), Raibl und Kreuth (Bleiberg) könnte folgendes beweisen:

1. Wurtzit reichert im Vergleich zur Zinkblende bevorzugt alle Spurenelemente an. Hg und In scheinen aber eher in die kubische Blende einzugehen.
2. Die Schalenblende reichert gegenüber der Zinkblende die meisten Spurenelemente an. Eine gewisse Ausnahme bilden gewöhnlich Cd, Hg und In.
3. Im telethermalen Bildungsbereich sind die Wurtzite zumeist am Cd-(Sb-)reichsten, die Schalenblenden nehmen vorzüglich Mn, Fe, Ni, Tl, Ge, As und Sn auf, während die Zinkblenden bisweilen relativ hohe Gehalte an Ag und Ga aufweisen können (vgl. dazu Abb. 2).

5. Verteilungsregel für Spurenelemente in sulfidischen Zinkerzen.

Die vorausgegangenen Betrachtungen erlauben folgende allgemeine Aussage über die Differentiation der Spurenelemente in Wurtzit, Schalenblende und Zinkblende:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 3.

Durchschnittsgehalte an Cd, Hg, Ga, In, Tl und Ge in mineralischen Zinksulfiden in g/t.

	Cd	Hg	Ga	In	Tl	Ge
Verteilungskoeffizient im Eruptivgestein (K. Rankama [14])	0,15	0,5 (- 0,08)	15	0,1	0,3—3	4
Wurtzit (A 1—16)	13000	250—58[1]	870	340—24[2]	70	770
Schalenblende (B 1—27)	1900	60	47	0,4	1400—930[2]	590
Zinkblende (C 1—25)	3800	51	39	160—42[2]	8	170
Zinkblende, Norwegen (79 Analysen nach Oftedal [13])	2000	50	35	55	<1	8
Zinkblende, Schweden (78 Analysen nach Gabrielson [6])	1750	n. b.	45	47	n. b.	5
Zinkblende, West-Canada (122 Analysen nach Warren/Thompson [18])	4500	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Zinkblende[3]), Ostalpen (188 Analysen nach Schroll [16])	3500	400	160	47	7	68

Bevorzugt werde angereichert im
Wurtzit: Mn, Fe (Co), Ag, Cd, Ga (Tl), Ge, Sn (As);
Schalenblende: Ni, Tl, As, Ge;
Zinkblende: (Mn), (Co), Fe, Hg, In.

Interessant ist auch die Verteilung der Spurenelemente auf die hellen und dunklen Zonen innerhalb der Schalenblende. Es wurde gefunden, daß die dunklen Schalen vor allem Pb, Tl, As, Ge, Ni, bisweilen auch Fe, Mn, Sn in wesentlich höheren Konzentrationen enthalten als helle Zonen, wogegen in diesen oft Cd, Ag und Hg angereichert sind. Vgl. Schalenblendeanalysen von Aachen (Nr. 6/7), Deutsch-Bleischarley (Nr. 11/12), Galena (Nr. 14/15) und Kreuth (Nr. 23/24.)

[1] Ohne Analyse Nr. 8.
[2] Ohne Nr. 1.
[3] Einschließlich Schalen- und Strahlenblenden.

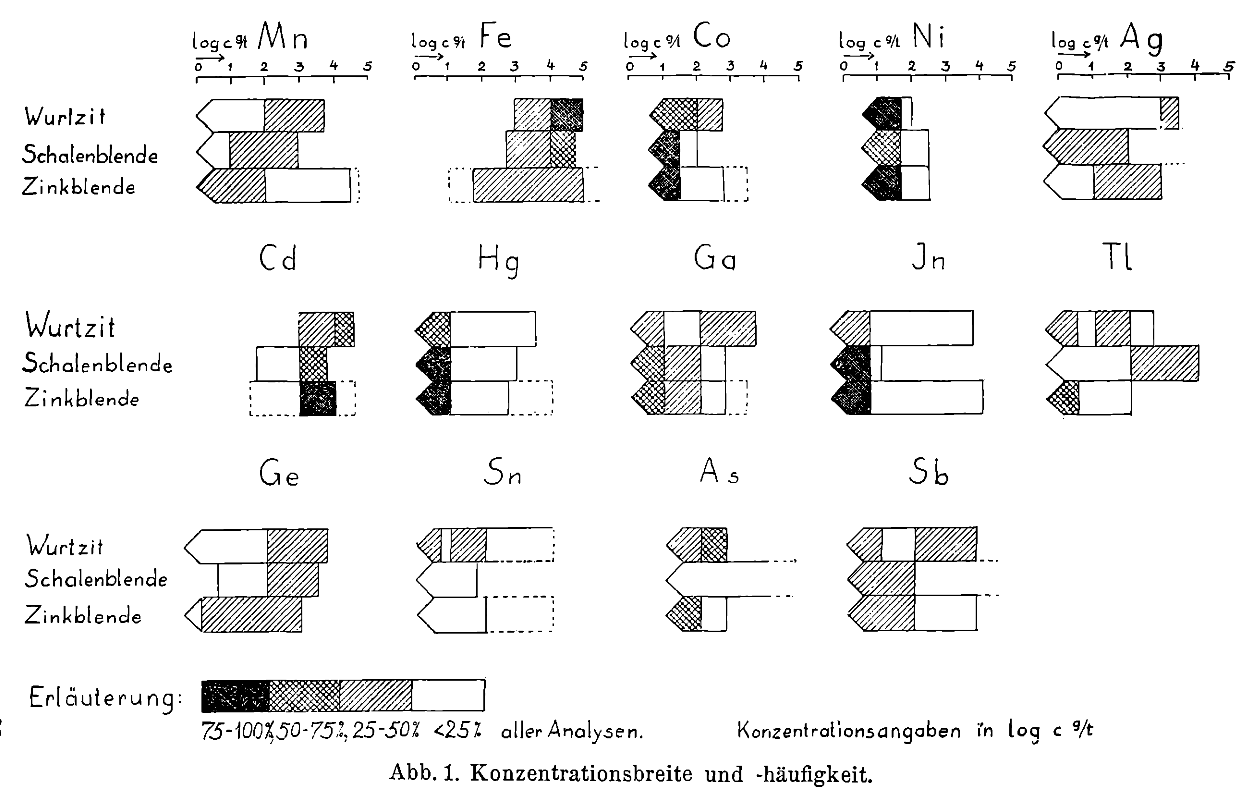
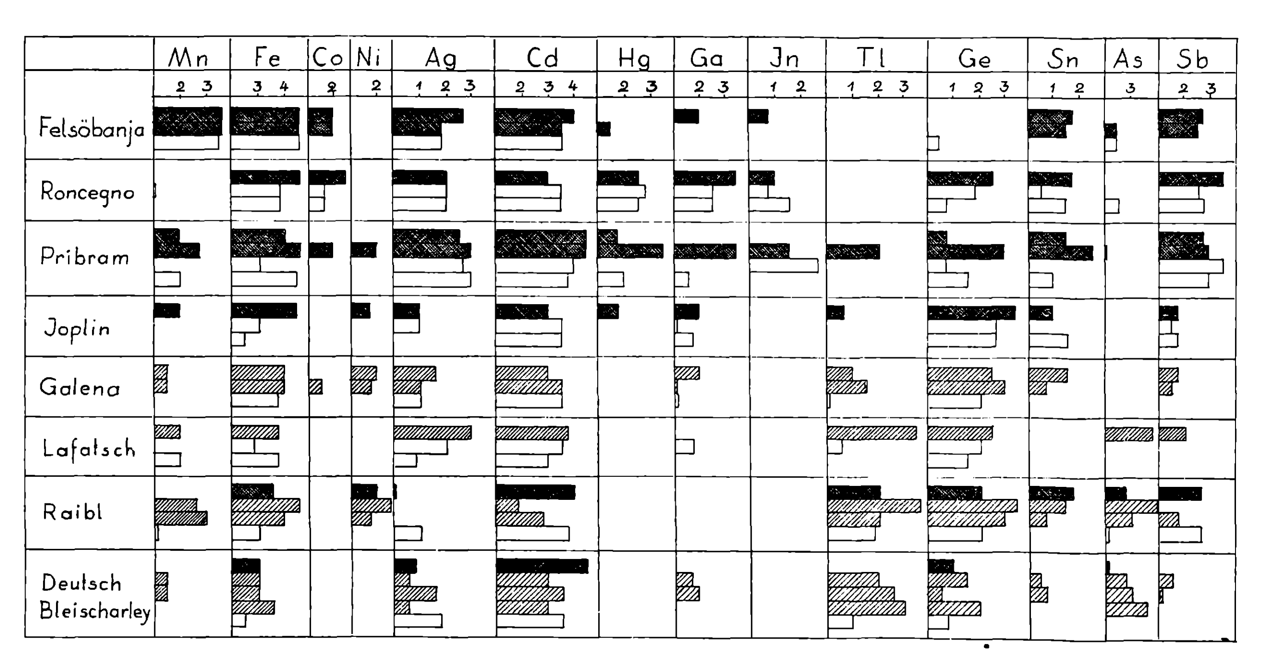


Abb. 1. Konzentrationsbreite und -häufigkeit.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at



Erläuterungen

Wurtzit Schalenblende Zinkblende

Konzentrationsangaben in log c g/t

Abb. 2. Isogenetische Erzproben.

Hiemit ist auch ein Beitrag zum Problem der zonaren Färbungsunterschiede gegeben. Übereinstimmend mit H. Schneiderhöhn (15) kann nicht das Fe allein für die Dunkelfärbung verantwortlich gemacht werden. Es dürften vielmehr die Gehalte an Pb, Tl und As sein, die möglicherweise von feinstverteilten Erzspuren (Bleiglanz usw.) herrühren, oder überhaupt besser gesagt die Summe der Verunreinigungen!

Über die Art des Einbaues von Spurenelementen in Zinksulfiden.

Cd und Hg:

Cd ist in den Zinksulfiden sicher kristallchemisch eingebaut. Auch das Hg muß man entgegen älteren Ansichten (6) als Spurenelement im engeren Sinn betrachten. In Strahlen- und Schalenblenden, die sich durch eine metallisch-schwarze Färbung auszeichnen (vgl. Analyse Tab. 1, A. 8, 9 und Tab. 1, B. 1), könnten auch Hg-haltige Spurenminerale die Ursache sein.

Es ist bekannt, daß sowohl zwischen den kubischen Modifikationen des ZnS und CdS einerseits als auch zwischen den hexagonalen andererseits volkommene Mischbarkeit besteht.

ZnS k. a = 5,412 Å	ZnS hex.	a = 3,811 Å	c = 6,234 Å
CdS k. a = 5,82 Å	CdS hex.	a = 4,131 Å	c = 6,691 Å

Die Gitterkonstanten dieser Verbindungen entsprechen durchaus der Regel, wonach bei normaler Temperatur vollkommene Mischbarkeit voraussetzt, daß die Differenz der Gitterkonstanten 11% nicht überschreitet (H. G. Grimm u. H. Wolff [9]).

Sicher ist es aber, daß zwischen HgS trig. trap. (Zinnober) und allen Zinksulfiden eine totale Mischbarkeit unmöglich ist, wohl jedoch noch zwischen ZnS k. (a = 5,412 Å) und HgS k. (a = 5,84 Å) — dem instabilen Metacinnabarit — existieren könnte. Die Stabilitätsbereiche überschneiden sich aber: So stellt der Metacinnabarit die Hochtemperaturform dar bzw. wird aus sauren Lösungen ausgeschieden, wie es dem Wurtzit entsprechen würde (1).

Von den Mischkristallreihen (Zn, Cd)S k. und hex. bzw. der möglichen (Zn, Hg)S k. kommen in der Natur nur die Endglieder vor. So sind Zinnober und bevorzugt Metacinnabarit meist in deutlichen Spuren Znhaltig. Ferner konnten in einem rötlichgelben Greenockitkristall von Bishopstown, Schottland, 0,05% Hg und 0,1% Zn nachgewiesen werden.

Spektrochemische Untersuchungen von Zinnober verschiedener Fundorte (z. B. Almaden, Idria und andere alpine Vorkommen) erweisen, daß dieses Erz als ausgesprochen spurenarm zu bezeichnen ist. Cd, Ga und In konnten überhaupt nicht nachgewiesen werden, während andere Spurenelemente in der Regel nur in geringen Konzentrationen (unter 0,01%) in Erscheinung treten, das sind unter anderen Ni, Co, Ag, Tl, Ge, Sn, As, Sb, Zn, Pb, Mn. (Vgl. auch R. M. Dreyer [20].)

Ga und In:

Ga und In gehören ohne Zweifel zu den gittergebundenen Spurenelementen der Zinksulfide, wofür neuere kristallchemische

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Untersuchungen von H. Hahn u. W. Klingler (11) eine hinreichende Erklärung geben.

So besitzen die Tieftemperaturformen von Ga_2S_3 und In_2S_3 Zinkblendestruktur, während die Hochtemperaturform des Ga_2S_3 das Gitter des hexagonalen Wurtzites und die des In_2S_3 einen Gittertyp kubischer Struktur aufweist.

ZnS k.	a = 5,412 Å	(1000°)	ZnS hex.	a = 3,811 Å	c = 6,234 Å
Ga_2S_3 k.	a = 5,171 Å	(550—680°)	Ga_2S_3 hex.	a = 3,678 Å	c = 6,016 Å
In_2S_3 k.	a = 5,36 Å	(300°)	In_2S_3 k.	a = 10,72 Å	

Es erscheint bemerkenswert, daß vor allem Wurtzite von höherer Bildungstemperatur (Huanchaca, Roncegno, Přibram) auch die höchsten Ga-Konzentrationen ergeben.

Es kann mit einer gewissen Berechtigung angenommen werden, daß in den Zinksulfiden Ga^{+3} und In^{+3} zugegen ist. Ein Valenzausgleich wäre teils durch den Einbau von Cu^{+1} (vgl. Eremätsa [21]) oder Ag^{+1} als Kation, teils durch P^{-3}, Sb^{-3} und As^{-3} als Anion vorstellbar, welche mit Ga und In Verbindungen mit Zinkblendenstruktur eingehen. Offen bleibt freilich die Beziehung zu den zweiwertigen Sulfiden GaS und InS, wobei In^{+2} wegen seines großen Radius (r = 1,43 Å) auszuschließen wäre.

Tl:

Im Gegensatz zum Ga und In ist die Art des Einbaues von Tl in Zinksulfiden mehr oder weniger ungeklärt. Zur Deutung des Einbaues sind keinerlei Strukturverwandtschaften bekannt. Für einen kristallchemischen Einbau käme nur Tl^{+3} (r_{ion} = 1,05 Å) in Frage. Allerdings ist dieses Element vorwiegend nur in kolloidal gebildeten Schalenblenden nachweisbar, wo es stets mit Pb, Sb und As vergesellschaftet auftritt. Die Gegenwart von Tl-haltigen Spurenmineralien (Lorandit, Hutchinsonit, Vrbait u. dgl. — auch unbekannter Erze) konnten erzmikroskopische Untersuchungen zwar noch nicht erweisen, ist aber auf Grund der Mikroparagenese anzunehmen.

Reine Schalenblende von Schemnitz, Slowakei (Analyse Tab. 1, B. 3), enthielt nur 0,03%, während im Gemenge mit dem Bleiglanz, den die Blende verdrängt, bis zu 1% Tl mit 1% Sb und 0,3% As gefunden wurden. Gleicherweise findet man allgemein die höchsten Tl-Gehalte in den dunkleren Schichten von Schalenblenden, die auch reicher an Pb, As und Sb sind.

Es verdient aber festgehalten zu werden, daß der Bleiglanz solcher Erzvorkommen eher arm an Tl (bis zu 0,01% Tl) ist (E. Schroll [16]). Der maximal in Bleiglanzen gefundene Tl-Wert liegt bei 0,05%. Es ist dies ein Bi-reicher Bleiglanz der höherthermalen Tauerngolderzgänge, deren Blenden Tl-frei sind. (Vgl. auch I. Oftedal [13].)

Ebenso sind in Pyriten und Markasiten maximal nur geringere Tl-Konzentrationen zu finden. So konnte der Verfasser in Markasiten aus Bleiberg-Kreuth (Kärnten) und Miess (Jugoslawien) nur bis 0,05% Tl spektrographisch nachweisen. Die untersuchten Pyrite dieser Lagerstätten erwiesen sich als noch Tl-ärmer.

Möglich erscheint nur, daß geringere Mengen (etwa 0,01%) von Tl im Zinkblendegitter aufgenommen werden können. (Vgl. Analyse Tab. 1, C. 21.) Ob der rötliche Farbton solcher Blendekristalle damit in irgendeinem Zusammenhang steht, kann nur vermutet werden.

Ge:

Die Kristallchemie der Ge-Sulfide kann noch keine befriedigende Erklärung auf die Frage bieten, weshalb Ge gerade in Zinkblenden und insbesondere in Wurtziten aufgenommen wird. Es ist wahrscheinlicher, daß das Ge in den Zinksulfiden in seiner zweiwertigen Form vorliegt, als daß elementares Ge (Zinkblendestruktur a = 5,82 Å) atomdispers Aufnahme gefunden hätte. Im Ionenradius sind Zn^{+2} (r = 0,74 Å) und Ge^{+2} (r = 0,73 Å) nach den Angaben von L. A. Ahrens (23 einander sehr ähnlich. Allerdings kann auch keine totale Mischbarkeit zwischen dem rhombischen GeS und den kubischen und hexagonalen Zinksulfiden gegeben sein.

Sn:

Mikroskopische Untersuchungen zeigen, daß Höchstgehalte an Sn (mehr als 0,1%) von beigemengten Sn-Mineralen herrühren. Daraus folgt, daß Sn bei normalen Temperaturen vermutlich nur in geringen Beträgen (bis etwa 0,1%) in dem Zinkblendegitter substituiert werden kann. SnS kristallisiert ähnlich wie GeS rhombisch. Bei höheren Bildungtemperaturen besteht wohl eine erhöhte Mischbarkeit. Die Entmischung erfolgt bei den natürlichen Zinksulfiden vornehmlich in der Form des Zinnkieses (Cu_2FeSnS_4).

Die Struktur des tetragonalen Zinnkieses ist der der kubischen Zinkblende sehr ähnlich. Orientierte Verwachsungen sind möglich. Eine zweite Modifikation des Zinnkieses soll Wurtzitstruktur besitzen.

Auch Einlagerungen von Zinnstein in Zinksulfiden sind häufig zu beobachten.

Pb:

Die angeführten Pb-Gehalte (Tab. 1, A., B., C.) sollen im allgemeinen nur eine Kontrolle des Reinheitsgrades des Analysenmaterials geben, da die enge Vergesellschaftung und bisweilen auch Verwachsung der beiden Erze meist eine unerwünschte mechanische Verunreinigung schwer ausschließen läßt.

Man könnte aber der Ansicht sein, daß das Pb überhaupt nicht in das ZnS-Gitter aufgenommen wird und jeglicher Pb-Gehalt auf gröblich verunreinigende Pb-Erze zurückgehen müßte.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Es besteht zwischen Zinkblende und Bleiglanz bei unterschiedlichem Bildungscharakter eine zweidimensionale Strukturanalogie.

Der Verfasser hat auf fluoreszenzmikroskopischem Wege eine orientierte Aufwachsung von Zinkblendekristallen nach dem Tetraeder (111) auf die Würfelfläche (100) des Bleiglanzes beobachtet (E. Schroll [16]).

Insbesondere synthetische Untersuchungen von N. W. Smith u. F. A. Kröger (19) sowie spektrochemische und fluoreszenzanalytische Beobachtungen von H. Haberlandt (22) und E. Schroll (16) könnten es wahrscheinlich machen, daß Pb in geringen Beträgen in das Zinkblendegitter eintreten kann.

Nach Smith u. Kröger (19) läßt sich ZnS k. mit Pb ($10^{-7}-4{,}10^{-2}$ Grammatom Pb/Mol ZnS) aktivieren und ergibt eine orange Bande, verursacht durch den Einbau von Pb^{+2}. Die Gegenwart von Cl-Ionen liefert zusätzlich eine grüne Bande, die durch Cl^{-1} in Verbindung mit Pb^{+1} erklärt wird.

Als natürliches Beispiel sei eine Kokardenblende von Miess (Jugoslawien) angegeben. Konzentrische Bänder farbloser, schwarzer und hellbrauner Zinkblende umgeben eine hell- bis dunkelbraune dichte Schalenblende. Während letztere fast nicht lumineszíert, zeigen die kristallinen Blendebänder verschiedenartige Leuchtfarben: die farblosen Blendekörner Gelblichgrün bis Blau, die schwarzen prächtig Orangerot mit schmalen blau fluoreszierenden Anwachszonen, die meanderartig die Blendelage durchziehen. Die Analyse hat im Fe- und Pb-Gehalt einen auffallenden Unterschied ergeben. (Vgl. Analyse Tab. 1, C. 16 und 17.) Die schwärzliche Färbung wie die orange Lumineszenz dürfte daher vom Pb neben Fe abzuleiten sein, die gelblichgrünen und blauen Lumineszenzerscheinungen von einem Spurengehalt an Mn, Cu und Ag (siehe auch unten).

Mn, Fe, Co und Ni:

Synthetische Untersuchungen haben die Vertretbarkeit des Zn durch Mn in Zinksulfiden geklärt (F. A. Kröger [10]).

Wurtzit kann nur bis zu 52% MnS aufnehmen, obwohl die Ähnlichkeit der Gitterkonstanten vollkommene Mischbarkeit erwarten ließe. Das gleiche gilt auch für die Zinkblende. Höhere Mn-Gehalte pflegen jedoch stets mit Wurtzitstruktur verbunden zu sein, wie experimentelle Befunde zeigen.

ZnS hex.	a = 3,81 Å	c = 6,23 Å	ZnS k.	a = 5,41 Å
MnS hex. (rosa)	a = 3,98 Å	c = 6,43 Å	MnS k.	a = 5,60 Å

Vermutlich ist der Bindungscharakter im MnS hex. und k. nicht vollkommen homöopolar.

Das natürliche MnS k. — der Alabandin — ist mit Bleiglanz isomorph, aber nicht mischbar. Die Untersuchungen an Alabandinen von Nagyag und Kapnik (Rumänien), Queen of the West Mine (USA) und Puebla (Mexiko) ergaben auch ein völliges Fehlen der für die Zinksulfide typischen Spurenelemente. Cd, Ga, In, Ge, Tl, Co, Ni waren nach der angewandten spektrochemischen Methode nicht nachweisbar, dafür neben Zn und Pb aber Ag, Sb und As, welche die Mikroparagenese des Bleiglanzes auszeichnen. Die zwei amerikanischen Alabandinproben enthielten auch bemerkenswerte Spuren an Te.

Die Zinksulfide vermögen unbeschadet ihres homöopolaren Bindungscharakters und der Viererkoordination ihrer Elementarbausteine ferner vornehmlich Fe und Co in ihr Gitter aufzunehmen, obwohl FeS und CoS NiAs-Struktur aufweisen, die durch metallische Bindung und Koordinationszahl 6 ausgezeichnet ist. Ni-Gehalte werden in Zinkblenden und Wurtziten seltener angetroffen; nur die Schalenblenden enthalten öfter Ni-Konzentrationen über 0,01%. Es erscheint als wahrscheinlich, daß das Ni nicht an das Blendegitter gebunden ist, sondern von beigemengten Ni-haltigen Kiesen und verschiedenen möglichen Spurenmineralien herrührt.

Ag und Cu:

Es ist nicht immer einwandfrei unterscheidbar, ob das Ag an das Zinksulfidgitter gebunden ist. Gehalte von 0,1% werden sicherlich durch „Silberträger" verursacht. Entgegen anderen Feststellungen kann mit Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß 0,03—0,05% Ag im Gitter Aufnahme finden.

In einer Zinkblendeprobe von Nassereith (Nordtirol) bzw. Lafatsch konnte ein Silbergehalt von 0,05% Ag beobachtet werden, ohne daß erzmikroskopische Untersuchungen Ag-haltige Spurenmineralien aufscheinen lassen. Den Beweis für den Einbau von Ag in geringer Konzentration (1-10 g/t) liefern Lumineszenzerscheinungen von blauer Farbe in eisenarmen Blenden.

Nach der Theorie über die lumineszierenden Zinksulfide (10) werden Atome von Ag bzw. Cu in die vier freien Lücken der Elementarzelle der Zinkblende eingelagert.

Die höheren Ag-Gehalte, insbesondere in Strahlenblenden anzutreffen, sind jedoch auf Spurenminerale (z. B. Fahlerz, Dyskrasit, Gültigerze u. a.) zurückzuführen.

Was oben für Ag gesagt worden ist, besitzt auch für das nicht bestimmte Cu Gültigkeit.

As, Sb und Bi:

Es ist nicht immer eindeutig zu entscheiden, ob As und Sb im Zinkblendegitter substituieren, da der erzmikroskopische Nachweis entsprechender Spurenmineralien nicht in allen Fällen gelungen ist. Sicher ist nur, daß Sb-Gehalte von 0,1% und mehr an die Gegenwart von Sb-Spurenmineralien gebunden sind.

Theoretisch wäre es denkbar, daß As und Sb den S ersetzen könnten. GaP, GaAs, GaSb, InAs und InSb gehören zum Strukturtyp der kubischen Zinkblende.

GaSb, InAs und InSb überschreiten in ihren Gitterkonstanten die erwähnte Toleranzgrenze, so daß eine vollkommene Mischbarkeit nicht gegeben sein dürfte. Die As- und Sb-Gehalte der untersuchten Proben stehen aber häufig in keiner Beziehung zu äquivalenten Konzentrationen an Ga und In. Ob andere dreiwertige Metalle, wie z. B. Fe, noch in Betracht kommen, um einen Valenzausgleich zu gewährleisten, steht in Frage. Interessant

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

erscheint in diesem Zusammenhang das seltene Erz Lautit CuAsS rh., das nach Weil und Hocart[1] mit Zinkblenden in struktureller Beziehung steht.

Insbesondere in den As-reichen Schalenblenden ist die Anwesenheit von Sulfoverbindungen (z. B. Jordanit) zu vermuten. In vielen Erzparagenesen spielen auch Verwachsungen mit Fahlerzen eine wichtige Rolle.

Bi wird in Blendeanalysen nur selten vorgefunden. Dieses Metall wird auch kaum mehr in das Gitter der Zinksulfide Eingang finden.

Versuch einer Erklärung der Spurendifferentiation.

Die vorgefundene Differentiation der Spurenelemente in Wurtzit, Schalenblende und Zinkblende kann von verschiedenen Gesichtspunkten ihre Deutung erfahren.

Die Art des Einbaues der Spurenelemente könnte von einer gewissen Bedeutung sein, da in Wurtzit und Zinkblende zwei verschiedene Strukturtypen vorliegen. Wie oben gezeigt worden ist, kann nur für Mn, Fe, Co, Cd, Hg, Ga, In, Ge und Sn mit Bestimmtheit ein kristallchemischer Einbau angenommen werden. Es könnte die bevorzugte Aufnahme von Hg und In in der kubischen Zinkblende damit begründet werden, daß deren Sulfide keine Wurtzitstruktur aufweisen.

Von größerem Einfluß erscheinen aber wohl die chemisch-physikalischen Bedingungen der mineralisierenden Lösungen. Ausschlaggebend mag der p_H-Wert sein, da nach den Untersuchungen von Allen und Crenshaw (1) Wurtzit aus sauren Lösungen zum Absatz kommt, während die Zinkblende im neutralen Bereich zur Ausscheidung gelangt. So fallen die Sulfide von Cd, Tl und Ge aus sauren Lösungen.

Gerade hohe Ge-Konzentrationen erscheinen für die Wurtzitabscheidung charakteristisch, so daß es zu untersuchen wäre, ob dieses Element nicht für Wurtzitbildung überhaupt ein „minerogenetisches Leitelement“ darstellt.

Hohe Ge-Gehalte wurden in dieser Arbeit zwar auch in Zinkblenden angegeben. Es ist aber nicht sicher zu entscheiden — aber sehr gut möglich —, daß bei der ursprünglichen Ausfällung Wurtzit vorgelegen ist.

Der Reichtum der Wurtzite an vielen Spurenelementen findet aber auch in deren mineralparagenetischen Stellung seine Erklärung. Es werden verschiedene Spurenminerale (Ag, Sb und Snhaltig) bevorzugt gefunden, die in der Mineralparagenese ebenso aufscheinen (edle Silbererze, Zinnstein usw).

Bei ausgesprochenen Mineralgelen, wie ein solches ursprünglich in der Schalenblende vorhanden gewesen ist, spielen Adsorp-

[1] Sur la lautite. C. R. Acad. Sci. Paris 209 (1939), S. 444.

tionserscheinungen eine gewichtige Rolle. Dadurch wird sie zur Aufnahme einer größeren Elementgesellschaft befähigt, die zum Teil an Spurenminerale gebunden sein muß. Charakteristisch für die Schalenblende erscheint die Aufnahme des Tl, das in seinem einwertigen Ionisationsgrad die Eigenschaft der Alkalimetalle aufweist. Das Tl ist geradezu ein Leitelement für kolloidale Bildungsweise der Zinksulfide, das aber bei Rekristallisationsvorgängen möglicherweise wieder verlorengehen kann.

Von einigen Erzproben wurde auch der qualitative Gehalt an Alkalimetallen (insbesondere Na und Li) bestimmt. Zur Verfügung stand der Zeiß-Dreiprismen-Glasspektrograph, der auf den Bereich von 5000—8000 Å eingestellt war. Verwendet wurde eine Kohlenelektrode (∅ 5 mm, Bohrung ∅ 1 mm, tief 3 mm), mit der die Probesubstanz (Probe zu Kohlepulver im Verhältnis 1 : 1 gemischt) bei 3 A/130 V und 60 sec Brenndauer zum Verdampfen gebracht worden ist. Photoplatte: Kodak G—I.

Tabelle 4.

Na- und Li-Gehalte in einigen Blendeproben.

Nr.	Fundort	Textur	Nr. in Tab. 1	Na	Li
1	Naßfeld, Hohe Tauern	Zinkblende	n.b.	+	—
2	Hauffenreith, Grazer Gebirge .		n.b.	+	—
3	Palascha, Zuchengraben, Gailtaler Alpen		n.b.	+	+
4	Raibl	„	C 18	+	—
5	Kreuth . .	„	C 20	++	—
6	Cinque Valli	Wurtzit	A 6	+	—
7	Příbram . .		A 8	++	—
8	Mies (CSR.)		A 10	++	—
9	Joplin	„	A 13	++	+
10	Kreuth	Schalenblende	B 22	+++	+
11	Raibl .		B 19	+++	+
12	Geroldseck		B 1	+++	+

Zeichenerklärung:
— nicht gefunden
+ schwache Analysenlinien (unter 0,01%)
++ deutliche
+++ starke „

Anmerkung: Analysenlinien für Na 5895,9 und 5889,9, Li 6103,6 und 6707,9.

Es zeigt sich auch, daß Schalenblenden und gewisse kolloidal entstandene Wurtzite, die auch in gesteigerter Konzentration Tl enthalten, höhere Na-Gehalte und meist auch Spuren (unter 0,01%) Li besitzen. Zinkblendekristalle ergeben vergleichsweise nur ge-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ringfügige Na-Spuren; Li fehlt fast immer. In den untersuchten Proben war ferner K, Rb, Cs nicht nachweisbar.

Die Schalenblende kann mit den gleichfalls kolloidal gebildeten Mn-Oxyden — Pyrolusit — verglichen werden, der ebenso eine reiche Mikroparagenese an Spurenelementen und -mineralien, darunter auch Tl, verschiedene Alkali- und Erdalkalimetalle aufweist.

Unverkennbar ist der Einfluß der Bildungstemperatur auf die Verteilung der Spurenelemente in Zinkblenden und auch in Wurtziten. So sind folgende Spurenelemente für Bildungstemperaturbereiche charakteristisch:

Temperaturbereich	Max. Spurengehaltc in Zinkblende
Pneumatolytisch, kata- bis mesothermal . . .	In (Cd) Mn Fe Co (Sn)
Meso- bis epithermal	Ga Hg Sn
Telethermal .	Ge Tl (As) (Ni)

Die Spurenverteilung in den untersuchten Wurtziten, mit deren möglichen Bildungstemperatur in Beziehung gebracht, würde weitgehend dem obigen Schema entsprechen.

Eine wichtigere Beziehung besteht aber zwischen den Spurenmetallen und der übrigen Elementvergesellschaftung. Zum Teil mag die Mineralparagenese (selbständige Mineralbildungen, bevorzugter Einbau in isogenetischen Begleitmineralien u. ä.) von Bedeutung sein. In erster Linie wird jedoch der geochemische Differentationsvorgang, der die Ursache der Metallisation darstellt, entscheidend sein. So ist z. B. zu beobachten, daß Sn-reiche Vererzungen auch besonders reich an In sind.

Damit in Zusammenhang stehen merkbare provinzielle Unterschiede, worauf an anderer Stelle näher eingegangen werden soll.

So sind die Tl-Gehalte in einer Schalenblende der Tristate-Pb-Zn-Lagerstätten wesentlich niederer als in solchen europäischer Vorkommen, um nur ein Beispiel anzuführen (vgl. R. Stoiber [17]).

Zusammenfassung.

Es wurden Wurtzite und Zinkblendeparamorphosen nach Wurtzit (16 Proben), Schalenblenden (28 Proben) und Zinkblenden (32 Proben) spektralanalytisch auf Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi untersucht.

Ergebnisse:

1. Es wurden folgende Höchstgehalte gefunden:

Wurtzite (verschiedener Fundorte) mit 3% Cd.

Wurtzit von Roncegno mit 0,5% Ga und Zinkblende vom Eggertal (Südtirol) mit 0,3% Ga.

Zinkblende von Oberzeiring (Steiermark) mit 1% Hg.

Wurtzit von Joplin mit 0,5% Ge und Schalenblende von Raibl mit 0,3% Ge.

Schalenblende von Geroldseck (Breisgau) und Raibl mit 1% Tl.

2. Auf Grund einfacher statistischer Betrachtungen läßt sich folgende Spurendifferentiation feststellen.

Wurtzit (Strahlenblende):	Mn, Fe, (Co), Ag, Cd, Ga, (Tl), Ge, Sn
Schalenblende:	Ni, Tl, As, Ge
Zinkblende:	Mn, Co, Fe, Hg, In

3. Ge erscheint möglicherweise als Leitelement für eine primäre wurtzitische Ausfällung des Zinksulfides.

4. Tl-Gehalte sind für kolloidale Entstehungsweise (Schalenblende) charakteristisch.

5. Die Spurenabfolge in Zinkblenden in Abhängigkeit von der Bildungstemperatur entspricht weitgehend der in Wurtziten.

Nachwort:

Für die Arbeitsmöglichkeit mit einem Quarzspektrographen habe ich Herrn Prof. Dr. Fr. X. Mayer (Gerichtsmed. Institut, Universität Wien) zu danken, während ich einige Untersuchungen mit einem Glasspektrographen dankenswerter Weise bei Prof. Dr. A. Gatterer S. J. † (Astrophysik. Institut der Specola Vaticana, Castel Gandolfo [Rom]) ausführen konnte. Ich danke ferner der Österreichischen Akademie der Wissenschaften in Wien, mit deren geldlicher Unterstützung die Durchführung dieser Untersuchungen wesentlich gefördert worden ist.

Für die Beistellung von Proben bin ich vor allem Herrn Prof. Dr. F. Machatschki (Mineralog. Institut, Universität Wien), ebenso Herrn Prof. H. Haberlandt (Wien), ferner Herrn Dir. Dr. A. Schiener (Naturhist. Museum, Wien) und Mr. Smith (British Museum, London) Dank schuldig, ebenso wie ich auch Herrn Bergdir., Dipl.-Ing. A. Steiner (Bleiberg) zu danken habe, der mir die Aufsammlung von Erzproben ermöglicht hat.

Wien, am 1. März 1952

Literaturverzeichnis.

1. Allen, E. T. u. Crenshaw, J. L., The sulfides of zinc, cadmium, and mercury; their crystalline forms and genetic conditions. Am. Jour. Sci. 34 (1912), S. 341.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

2. Doelter u. Leitmeier, Handbuch der mineralischen Chemie.
3. Ehrenberg, H., Der Aufbau der Schalenblende der Aachener Blei-Zink-Lagerstätten usw. N. Jb. BBd. LXIV (1931), S. 397.
4. Evrard, P., Minor elements in sphalerites of Belgium. Econ. Geol. 40 (1945), S. 568.
Frenzel, N. Jb. (1875), S. 678. Ebenso F. Sandberger, N. Jb. (1889), S. 255.
6. Gabrielson, O., Studier över elementfördelningen i zinkbländen frän svenska fyndorter. Svensk. Geol. Undersök. 39 (1945), Nr. 1.
7. Goldschmidt, V. M. u. Peters, Cl., Zur Geochemie des Germaniums. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-naturw. Kl. (1933), S. 152.
8. Graton, L. C. u. Harcourt G. A., Spectrographic evidence on origin of ores of Mississippi valley type. Econ. Geol. 30 (1935), S. 800.
9. Grimm, H. G. u. Wolff, H., Handb. d. Phys. 24 (2), S. 993.
10. Kröger, F. A., Some aspects of the luminescence of solids. Amsterdam-New York 1948.
— Formation of solid solutions in the system zincsulfide — manganese-sulfide. Z. f. Krist 100 (1939), S. 543.
11. Hahn, H. u. Klinger, W., Z. anorg. Chem. 250 (1949), S. 135, und Z. anorg. Chem. 260 (1949), S. 97.
12. Noelting, J., Über das Verhältnis der sog. Schalenblende zur regulären Blende und zum Wurtzit. Diss. Kiel 1887.
13. Oftedal, I., Untersuchungen über Nebenbestandteile von Erzmineralien norwegischer zinkblendeführender Vorkommen. Skr. Norske Vid. Akad. Oslo, I. Mat.-naturv. Kl. 8 (1940).
14. Rankama, K., Geochemistry. University of Chigago Press 1950.
15. Schneiderhöhn, H., Mineralchem. und mikrosk. Beobachtungen an Blei-, Zink- und Kieserzen der Deutsch-Bleischarley-Grube, Oberschlesien. Chemie d. Erde 5 (1930), S. 385.
16. Schroll, E., Anz. Öst. Akad. Wiss., Math.-naturw. Kl. (1950), S. 21, und (1951) S. 6.
— Ein Beitrag zur geochemischen Analyse der ostalpinen Blei-Zink-Erze. (Unveröffentlicht.)
— Beiträge zur Geochemie und Genesis der Blei- und Zinklagerstätte Bleiberg-Kreuth, Kärnten. Diss. Univ. Wien 1950.
17. Stoiber, R., Minor elements in sphalerites. Econ. Geol. 35 (1940), S. 501.
18. Warren, H. V. u. Thompson R. M., Sphalerites from Western Canada. Econ. Geol. 40 (1945), S. 309.
19. Smith, N. W. u. Kröger, F. A., The luminescence of zinc-sulfide reactivated by lead. Journ. opt. Soc. Americ. Vol. 39 (1949), S. 661.
20. Dreyer, R. M., The problem of the variation in cinnabar coloration. Am. Miner. Sonderheft, 1940, 5. Vortragsber.
21. Erämetsä, O., Über die Verbreitung des Indium in finnischen Mineralien. Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A 51, Nr. 1 (1938).
22. Haberlandt, H., Neue Fluoreszenzuntersuchungen an Fluoriten und anderen Mineralien IV. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien.
23. Ahrens, L. H., The use of ionization potential. Geochim. kosmochim. Acta 2 (1952), S. 155.
24. Haberlandt, H., Die systematische Grundlage und die Fortschritte in der Erforschung der Spurenelemente als geochemische Leitelemente in Mineralien und Erzen. Fortschr. Min. 31 (1952), S. 76.